



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 20 967 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 20 967.2
㉑ Anmeldetag: 8. 6. 95
㉒ Offenlegungstag: 12. 12. 96

㉓ Int. Cl.⁶:
D 06 M 15/03
C 08 B 37/16
C 14 C 9/00
G 01 N 33/36
// A01N 25/00, D06M
13/00, 15/00, 23/00
(D06M 101/32,
101:12, 101:32, 101:34,
101:28) C08L 5/16

DE 195 20 967 A 1

㉔ Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
81379 München, DE

㉕ Erfinder:

Reuscher, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 84547
Emmerting, DE; Hirsenkorn, Rolf, Dipl.-Chem. Dr.,
81477 München, DE

㉖ Textiles Material oder Leder, welches mit Cyclodextrinderivaten mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus ausgerüstet ist

㉗ Die Erfindung betrifft textiles Material oder Leder, welches mit 0,1 bis 25 Gew.-% mindestens eines reaktiven Cyclodextrinderivats mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus ausgerüstet ist.

DE 195 20 967 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft textiles Material oder Leder, welches mit reaktiven Cyclodextrinderivaten mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus ausgerüstet ist.

Es sind bereits eine Reihe von reaktiven Cyclodextrinderivaten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt. So beschreibt die EP-A-483380 der Fa. Toppan Printing eine Methode zur Herstellung cyclodextrinhaltiger Polymere, bei der Aldehydgruppen in geschützter oder ungeschützter Form ins Cyclodextrin eingebracht werden, die dann mit den nukleophilen Hydroxylgruppen eines Polymers reagieren. Die Anbindung von Cyclodextrinen an Polymere über eine Acetalbindung, wie in der Patentanmeldung EP-A-483380 beschrieben, ist wegen der bekannten Labilität von Acetalen unter sauren Bedingungen nicht vorteilhaft.

A. Deratani und B. Pöpping (Makromol. Chem., Rapid Commun. 13, 237—41 (1992)) beschreiben die Darstellung eines Cyclodextrin-Chlorhydrins (3-Chlor-2-hydroxypropyl-Cyclodextrinderivat) durch Umsetzung von β -Cyclodextrin im wäßrigen Milieu mit Epichlorhydrin unter Lewis-sauren Bedingungen mit $Zn(BF_4)_2$ als Katalysator. Unter basischen Bedingungen ist dieses Derivat in der Lage mit Nukleophilen wie z. B. OH^- -Ionen (Natronlauge) zu reagieren. Nachteiligerweise wurde bei der Umsetzung von Cyclodextrin mit Epichlorhydrin unter Lewis-sauren Bedingungen nur ein sehr geringer Einbau von Epichlorhydrin erreicht. Deshalb mußte mit einem sehr hohen Überschuß an Epichlorhydrin gearbeitet werden, was zwangsläufig zu einer großen Menge an äußerst toxischen bzw. krebserregenden Nebenprodukten führt, die abgetrennt und vernichtet werden müssen.

In DE 40 35 378 wird ein textiles Material, insbesondere eine Faser, ein Filament, ein Garn, ein Haufwerk oder ein Flächengebilde mit einer Ausrüstung offenbart, bei dem mindestens ein Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivat chemisch und/oder physikalisch an dem textilen Material fixiert ist. Außerdem wird ein Verfahren zur Herstellung derartiger textiler Materialien beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft textiles Material, insbesondere eine Faser, ein Filament, ein Garn, ein Haufwerk oder ein Flächengebilde, oder Leder, welches mit 0,1 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des unbehandelten Materials mindestens eines reaktiven Cyclodextrinderivats mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus ausgerüstet ist.

Vorzugsweise ist das textile Material oder Leder mit 0,3 bis 10 Gew.% des genannten Cyclodextrinderivates ausgerüstet.

Die Ausrüstung erfolgt vorzugsweise in den Außenbereichen der Fasern bzw. des Materials.

Die Ausrüstung erfolgt über kovalente Bindung der reaktiven Cyclodextrinderivate. Dies bewirkt eine große Nahechtheit und Waschfestigkeit.

Die Ausrüstung der textilen Materialien bzw. des Leders mit reaktiven Cyclodextrinderivaten mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus erfolgt analog den in der Textil/Leder-Branche üblichen Methoden für Reaktivfarbstoffe mit den entsprechenden Reaktivgruppen.

Beispiele für zur Ausrüstung geeignete textile Materialien sind:

Cellulose-Fasern, besonders Baumwolle, Regeneratcellulose (z. B. Viskose oder Kupferkunstseide), Fasermischungen mit Cellulose oder Wolle, besonders Schafwolle, sowie Polymerfasern wie Polyester, Polyamid oder Polyacrylnitril mit mindestens einer nukleophilen Gruppe wie OH, SH oder NH oder Fasermischungen mit diesen Polymerfasern.

Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise mittels eines Verfahrens, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß reaktive Cyclodextrinderivate, die im folgenden näher beschrieben werden, in einem geeigneten Reaktionsmedium (Flotte) unter Zugabe von Basen und ggf. von Salzen und Zusätzen zum Reaktionsmedium gelöst, im neutralen bis basischen Milieu auf die Materialien oder Leder aufgebracht die Materialien oder das Leder ggf. getrocknet und anschließend bei Temperaturen von 20—220°C fixiert werden.

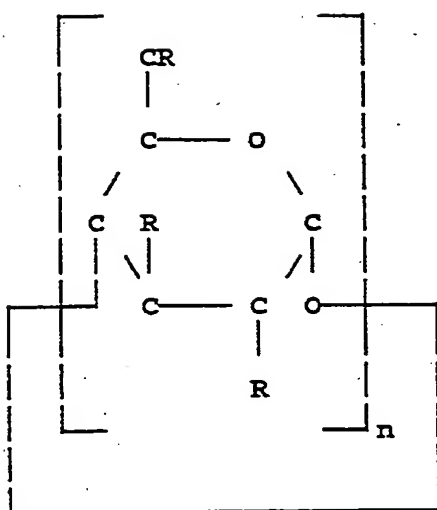
Das Aufbringen der Flotte auf die Materialien oder Leder kann im Batch-Verfahren (Ausziehverfahren) erfolgen bei dem die Fixierung durch Erhitzen der Flotte erfolgt oder im halbkontinuierlichen Verweilverfahren oder im kontinuierlichen Verfahren, bei denen die Fixierung außerhalb der Flotte am mit der Flotte getränkten, (imprägnierten), ggf. getrockneten Material erfolgt analog der für die Färbung von textilen Materialien oder Leder entwickelten Färbetechniken. Besonders effizient wird die Fixierung bei den letzten beiden Verfahren, wenn das textile Material vor der Fixierung durch Abquetschen weitgehend von der Flotte befreit oder sogar getrocknet wurde. Anschließend erfolgt ein gründliches Spülen der Materialien mit kaltem und/oder heißem Wasser und ggf. ein Waschen der Materialien mit einem wirksamen Waschmittel bei entsprechender Temperatur in ansonsten bekannter Art und Weise.

Als reaktive Cyclodextrinderivate mit stickstoffhaltigem Heterozyklus zur Ausrüstung des textilen Materials bzw. des Leders werden vorzugsweise solche Cyclodextrinderivate eingesetzt, deren stickstoffhaltiger Heterozyklus ein bis 3 elektrophile Zentren umfaßt.

Die elektrophilen Zentren können gleich oder verschieden sein und sind Kohlenstoffatome, an denen Halogen, insbesondere F, Cl, oder ein Ammoniumsubstituent, insbesondere Trialkylammonium oder ein substituierter oder unsubstituierter Pyridinium-Substituent, kovalent gebunden ist.

Die Substituentenverteilung dieser Substituenten am Cyclodextrin ist vorzugsweise unselektiv.

Vorzugsweise genügen die erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrinderivate der folgenden Formel I:



(I)

wobei R OH oder OR¹ oder R² bedeutet und

R¹ ein hydrophiler Rest ist, welcher gleich oder verschieden sein kann und

R² ein entweder direkt angeknüpfter oder ein über einen Spacer mittels einer Ether, Thioether, Ester oder Amin-Bindung angeknüpfter stickstoffhaltiger Heterocyclus ist,

wobei der Spacer ein Alkyl bzw. Hydroxyalkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, der über eine Ether, Thioether, Ester oder Amin-Bindung an die Anhydroglukose gebunden ist und

der stickstoffhaltige Heterocyclus mindestens einen Halogen- oder einen Ammonium-Substituenten umfaßt und mindestens einmal pro Cyclodextrin vorhanden ist und

n 6, 7 oder 8 bedeutet.

Vorzugsweise ist R¹ gleich oder verschieden und bedeutet Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl, C₂–C₆-Hydroxyalkyl wie Hydroxyethyl, Hydroxy-i-propyl, Hydroxy-n-propyl, C₃–C₆-Oligohydroxyalkyl wie Dihydroxy-i-propyl, Dihydroxy-n-propyl, C₁–C₄-Carboxyalkyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz) wie beispielsweise Carboxymethyl, Carboxyethyl, Carboxy-i-propyl, Carboxy-n-propyl oder ein Alkalisalz der genannten Carboxyalkylsubstituenten, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Sulfat, C₁–C₄-Sulfonsäurealkyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz), C₂–C₄-Carboxyhydroxyalkyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz), C₂–C₄-Sulfonsäurehydroxyalkyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz) und Oxalyl, Malonyl, Succinyl, Glutaryl, Adipinyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz).

Vorzugsweise ist R² gleich oder verschieden und bedeutet



wobei

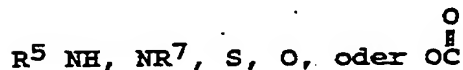
R³ gleich oder verschieden ist und



bedeutet und

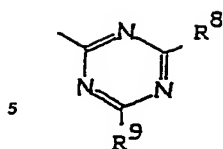
R⁷ gleich oder verschieden ist und C₁–C₆-Alkyl bedeutet und

R⁴ gleich oder verschieden ist und H oder OH bedeutet und



besonders bevorzugt O bedeutet, und

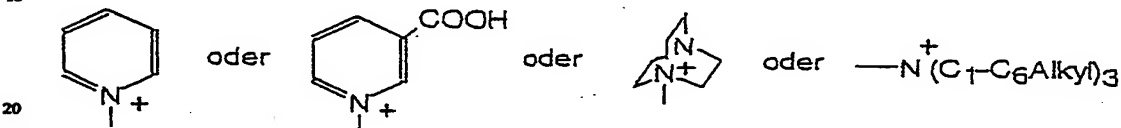
R⁶ für den Fall, daß R⁵ NH, NR⁷, S, oder O bedeutet entweder



ist,

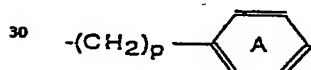
- 10 wobei R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und Halogen, bevorzugt Cl oder F, bedeuten oder R⁸ NR¹⁰R¹¹, OH, OAlkali, OR⁷, O(i-C₃H₇), OCH₂CH₂OCH₃, SO₃H bedeutet und R⁹ Halogen, insbesondere Cl oder F, oder Ammoniumsubstituent, insbesondere Trialkylammonium oder substituierte oder unsubstituierte Pyridinium-Substituenten, wie z. B.

15



bedeutet und

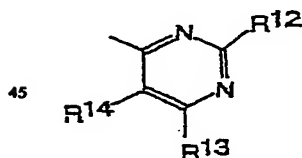
- 25 R¹⁰ Wasserstoff oder aliphatischer Rest, vorzugsweise C₁–C₄-Alkylrest, welcher durch OCH₃, OC₂H₅, COOH, OSO₃H, SO₃H, OCH₂CH₂SO₂CH₂CH₂OSO₃H, OCH₂CH₂SO₂CH=CH₂, OCH₂CH₂SO₂CH₂CH₂Cl, SO₂CH₂CH₂OSO₃H, SO₂CH=CH₂ substituiert sein kann, oder cycloaliphatischer Rest vorzugsweise 5- bis 6-gliedriger Cycloalkylrest oder araliphatischer Rest vorzugsweise Reste der Formel



bedeutet,

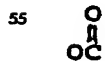
- 35 wobei p = 1–4 bedeutet und der Rest A beispielsweise durch Cl, NO₂, COOH, SO₃H, CH₃, OCH₃, SO₂CH₂CH₂OSO₃H, SO₂CH=CH₂, CH₂SO₂CH₂CH₂OSO₃H, CH₂SO₂CH=CH₂ substituiert sein kann, und R¹¹ die für R¹⁰ genannten Bedeutungen hat oder Phenylrest oder substituierten Phenylrest vorzugsweise durch Cl, NO₂, COOH, SO₃H, CH₃, OCH₃, SO₂CH₂CH₂OSO₃H, SO₂CH=CH₂, CH₂SO₂CH₂CH₂OSO₃H, CH₂SO₂CH=CH₂ substituierten Phenylrest bedeutet oder R⁶

40



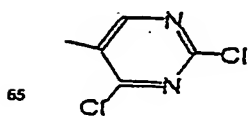
50 ist, wobei

R¹², R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und Halogen vorzugsweise Cl oder F bedeuten, bzw. R⁶ für den Fall, daß R⁵

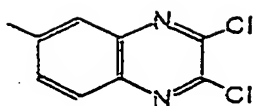


bedeutet

60



oder



bedeutet und
o eine ganze Zahl von 0 bis 12 ist und
m 0 oder 1 ist, wobei
für o = 0 auch m = 0 gilt.

Besonders bevorzugt werden folgende Cyclodextrinderivate zur Ausrüstung der textilen Materialien bzw. des Leders eingesetzt: 2,4-Dichlor-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine, 2-Chlor-4-hydroxy-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine (Natrium-Salze), 2,4,5-Trichlorpyrimidyl-Cyclodextrine, 5-Chlor-2,4-difluorpyrimidyl-Cyclodextrine, 6-(2,3-Dichlor)-chinoxalinoyl-Cyclodextrine, 5-(2,4-Dichlor)-pyrimidinoyl-Cyclodextrine, 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine, 2-Chlor-4-ethylamino-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine, 2-Chlor-4-diethylamino-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine, 2-Chlor-4-methoxy-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine.

Insbesondere bevorzugt wird 2-Chlor-4-Hydroxy-1,3,5-triazinyl- β -Cyclodextrin (HCT- β -CD) eingesetzt.

Vorzugsweise werden Cyclodextrinderivate mit einem DS (durchschnittlichen Substitutionsgrad pro Anhydroglucose) bis DS 3,0, besonders bevorzugt DS 0,2 bis 2,0, insbesondere bevorzugt DS 0,3 bis 1,0 zur Umsetzung mit dem textilen Material bzw. Leder eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrine erfolgt vorzugsweise mittels eines Verfahrens, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß natives α -, β - und/oder γ -Cyclodextrin und/oder ein geeignetes α -, β - und/oder γ -Cyclodextrinderivat in einem geeigneten Reaktionsmedium in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls eines oberflächenaktiven Mittels in schwach saurem bis stark basischen Milieu bei Temperaturen von -10 bis $+70^\circ\text{C}$ mit geeigneten stickstoffhaltigen Heterocyclen umgesetzt und ggf. anschließend im neutralen oder schwach basischen Bereich ggf. unter Zuhilfenahme eines Puffers in ansonsten bekannter Art und Weise aufgearbeitet wird.

Anschließend kann das erhaltene Cyclodextrinderivat ggf. mittels für Cyclodextrinderivate üblicher Reinigungsverfahren weiter aufgereinigt werden.

Mit dem Verfahren lassen sich Cyclodextrinderivate mit stabilen C—O, C—S oder C—N-Bindungen erhalten, wobei keine giftigen Verbindungen auftreten wie bei den bekannten Verfahren durch Umsetzung von Cyclodextrin mit Epichlorhydrin. So fallen z. B. bei der Umsetzung von Cyclodextrin mit Cyanurchlorid nur Kochsalz und toxikologisch wesentlich unbedenklichere Nebenprodukte an.

Für das Verfahren sind beliebige Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate, welche mindestens eine freie OH Gruppe/Cyclodextrin Molekül in mindestens einer der Positionen C2, C3, und/oder C6 der Anhydroglucose besitzen geeignet. Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivat müssen keinen besonderen Ansprüchen in Bezug auf Reinheit genügen. Sie sind in handelsüblicher Qualität mit einem Wassergehalt von 0 bis 16% einsetzbar.

Beispiele für Cyclodextrinderivate, die für das Herstellungsverfahren geeignet sind, sind Cyclodextrinether bzw. Mischether, Cyclodextrinester bzw. Mischester oder gemischte Cyclodextrinether/esterderivate, insbesondere die genannten Derivate des β -Cyclodextrin.

Insbesondere geeignet sind hydrophile Cyclodextrin-Derivate mit folgenden Substituenten: (C_1 — C_4)-Alkylrest, bevorzugt Methyl- oder Ethylrest, besonders bevorzugt Methylrest; (C_2 — C_6)-Hydroxyalkylrest, bevorzugt Hydroxypropylrest oder Hydroxybutylrest, besonders bevorzugt Hydroxypropylrest, (C_3 — C_6)-Oligohydroxyalkylrest, bevorzugt C_3 — C_4 , besonders bevorzugt Dihydroxypropylrest, Acetylrest, Propionylrest, Butyrylrest, bevorzugt Acetylrest, Propionylrest, besonders bevorzugt Acetylrest.

Vorzugsweise geeignet sind Derivate mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad pro Anhydroglucose (DS) von 0,3—2,0 besonders bevorzugt von 0,6—1,8.

Bevorzugt geeignet sind ferner ionische Cyclodextrin-Derivate mit folgenden Substituenten: Carboxyalkylrest in Form der freien Säure oder als Alkalisalz, Sulfonsäurealkylrest in Form der freien Säure oder als Alkalisalz, Carboxyhydroxyalkylrest in Form der freien Säure oder als Alkalisalz, Sulfonsäurehydroxyalkylrest in Form der freien Säure oder als Alkalisalz, (C_1 — C_4)-Alkylrest, (C_2 — C_4)-Hydroxyalkylrest und Sulfatrest.

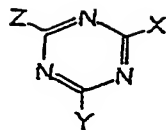
Vorzugsweise beträgt bei diesen Cyclodextrin-Derivaten der durchschnittliche Substitutionsgrad pro Anhydroglucose (DS) 0,3—2,0, besonders bevorzugt 0,4—1,5, insbesondere 0,4—0,6.

Bevorzugt geeignet sind ferner ionische Cyclodextrin-Derivate mit Oxalylrest, Malonylrest, Succinylrest, Glutarylrest und/oder Adipinylrest als Substituenten, vorzugsweise mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad pro Anhydroglucose (DS) von 0,3 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,4—1,5, insbesondere 0,4—0,8.

Die Herstellung der geeigneten Cyclodextrinderivate ist literaturbekannt.

Für den Einsatz im Verfahren sind stickstoffhaltige Heterozyklen mit mindestens zwei elektrophilen Zentren geeignet.

Beispiele für solche Heterozyklen sind 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin (herstellbar aus 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin durch Halogenaustausch); 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid (herstellbar nach literaturbekannten Methoden); 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid (Herstellung nach K.G.Kleb, E.Siegel, K. Sasse, Angew. Chem. 76, 423 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 408 (1964)) sowie die im folgenden dargestellten Verbindungen der Formel II



(II)

wobei X und Y gleich oder verschieden sein können und Halogen, bevorzugt F oder Cl bedeuten und Z Halogen bevorzugt F oder Cl, OH, OLi, ONa, OK, OR⁷, SR⁷, oder NR¹⁰R¹¹ bedeutet, wobei die Reste R⁷ bis R¹¹ die bereits genannten Bedeutung haben.

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin; 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin; 2-Amino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin; 2,4-Dichlor-6-methoxy-1,3,5-triazin; 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin, bzw. das Natrium-Salz dieser Verbindung, 2,4-Dichlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-diethylamino-1,3,5-triazin.

Die genannten Verbindungen sind käuflich erhältlich oder nach bekannten oder analogen Verfahren aus dem 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin durch Umsetzung mit den entsprechenden Nukleophilen erhältlich.

Vorzugsweise werden 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin; 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin; 2-Amino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin; 2,4-Dichlor-6-methoxy-1,3,5-triazin; 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin, Natrium-Salz; 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin; 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin; 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid oder 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid 2,4-Dichlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-diethylamino-1,3,5-triazin eingesetzt.

Als Reaktionsmedium sind für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid), Xylol, Dioxan, Aceton, Methanol, Ethanol, Wasser, Toluol, Methyläthylketon oder Gemische dieser Substanzen geeignet.

Bei der Umsetzung mit 2,4,6-Trihalo-1,3,5-triazinen, vorzugsweise Cyanurchlorid, sollte der Heterocyclus in feindisperser Form vorliegen, in Form von Gemischen mit organischen Lösungsmitteln oder in Wasser ggf. unter Zugabe eines oberflächenaktiven Mittels als Benetzungsmittel.

Besonders bevorzugt wird Wasser bzw. ein Wasser/Aceton-Gemisch im Mischungsverhältnis 10 : 1 bis 2 : 1 verwendet.

Als Säureakzeptor sind im Verfahren vorzugsweise eine oder mehrere Substanzen ausgewählt aus der Gruppe der Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide, Alkali- bzw. Erdalkalicarbonate, Alkali- bzw. Erdalkalihydrogencarbonate, Alkalihydrogenphosphate, Amine, tert. Amine, Pyridin geeignet.

Besonders bevorzugt wird NaOH, KOH, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Pyridin, Triethylamin oder Collidin eingesetzt.

Als oberflächenaktives Mittel sind in diesem Verfahren die bei Umsetzungen mit Cyanurchlorid üblichen Mittel geeignet. Solche Mittel sind beispielsweise Alkylsulfate und -ethersulfate als Natrium-, Ammonium-, Lithium- und Triethanolammonium-Salze (erhältlich beispielsweise bei der Fa. Henkel, Düsseldorf unter der Bezeichnung Texapon), oder Nonylphenol-polyglykolether oder Mischungen von anionaktiven und nichtionogenen Tensiden (erhältlich beispielsweise bei der Fa. Atlas Chemie, Essen unter der Bezeichnung Renex und Atlox) oder Alkylsulfonate.

Besonders geeignet sind Texapon K12, Renex 697 und Atlox 4853B, Natriumdodecylsulfat, Natriumoctylsulfat, 1-Dodecansulfonsäure-Natriumsalz, 1-Octansulfonsäure-Natriumsalz (letztere erhältlich beispielsweise bei der Fa. Fluka Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm).

Als Puffer werden im Verfahren für den pH Bereich von 6 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9, allgemein übliche Puffer eingesetzt. Solche Puffer sind beispielsweise Phosphatpuffer (z. B. Na₂HPO₄/KH₂PO₄), Carbonatpuffer (z. B. Na-Carbonat/Na-bicarbonat), Acetatpuffer (z. B. Essigsäure/Na-Acetat), Citratpuffer (z. B. Citronensäure/Na-Citrat) oder Tris-Puffer (z. B. Trishydroxymethylaminomethan/HCl).

Vorzugsweise werden pro Mol Anhydroglucose des Cyclodextrins 0,1—4 mol, bevorzugt 0,2—2 mol, besonders bevorzugt 0,3—1,2 mol, stickstoffhaltiger Heterocyclus eingesetzt. Die eingesetzten Molverhältnisse werden dabei je nach angestrebtem Substitutionsgrad und Wassergehalt des verwendeten Cyclodextrins gewählt.

Vorzugsweise werden pro Mol stickstoffhaltiger Heterocyclus 0,5—3 mol, Säureakzeptor eingesetzt.

Für die Darstellung von Monohalotriazinyl-Cyclodextrin-Derivaten aus 2,4,6-Trihalo-1,3,5-Triazinen werden 1,5—4 mol, vorzugsweise 1,75—3,5 mol, besonders bevorzugt 1,8—3,2 mol, Säureakzeptor pro mol stickstoffhaltiger Heterozyklus eingesetzt.

Für die Darstellung von Monohalotriazinyl-Cyclodextrin-Derivaten aus Dihalo-1,3,5-Triazinen werden 0,5—2 mol, vorzugsweise 0,75—1,5 mol, besonders bevorzugt 0,8—1,3 mol, Säureakzeptor pro mol stickstoffhaltiger Heterocyclus eingesetzt.

Für die Darstellung von Trihalopyrimidyl-Cyclodextrin-Derivaten werden 0,5—1,5 mol, vorzugsweise 0,75—1,25 mol, besonders bevorzugt 0,8—1,2 mol, Säureakzeptor pro mol stickstoffhaltiger Heterozyklus eingesetzt.

Für die Darstellung von Dichlor-Chinoxalinoyl- bzw. Dichlorpyrimidinoyl-Cyclodextrin-Derivaten werden 0,5—2 mol, vorzugsweise 0,75—1,5 mol, besonders bevorzugt 0,8—1,3 mol, Säureakzeptor pro mol stickstoffhaltiger Heterocyclus eingesetzt.

Vorzugsweise werden Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat und Reaktionsmedium in einem Mengenverhältnis Cyclodextrin/Reaktionsmedium von 1 : 30 bis 1 : 1,5, vorzugsweise etwa 1 : 14 bis 1 : 2, besonders bevorzugt 1 : 12 bis 1 : 3, eingesetzt.

Zur Herstellung der geeigneten Cyclodextrinderivate werden Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat, stickstoffhaltiger Heterozyklus, Säureakzeptor, Reaktionsmedium und ggf. oberflächenaktives Mittel, in den angegebenen Verhältnissen entweder gleichzeitig oder nacheinander zusammengegeben und gut gerührt.

Im Verfahren ist es wichtig, daß das Reaktionsmedium nicht zu sauer wird.

Das Verfahren sollte bei der Umsetzung von Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat mit Trihalotriazin zur Darstellung von Monohalotriazinyl-Cyclodextrinen bei -10°C bis 35°C , bevorzugt -5°C bis 25°C , besonders bevorzugt -5°C bis 15°C , durchgeführt werden.

Die Umsetzung von Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat mit Trihalotriazin zur Darstellung von Dihalotriazinyl-Cyclodextrinen, sollte bei -10°C bis 25°C , bevorzugt -5°C bis 10°C , besonders bevorzugt -5°C bis 5°C , erfolgen.

Die Umsetzung von Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat mit Tetrahalopyrimidin, sollte bei 10°C bis 45°C , bevorzugt 15°C bis 35°C , besonders bevorzugt 20°C bis 35°C , erfolgen.

Die Umsetzung von Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat mit heterocyclischen Säurechloriden erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 90°C , besonders bei 30 bis 80°C , insbesondere bei 40 bis 70°C .

Das Verfahren wird vorteilhafterweise bei Normaldruck durchgeführt.

Die Reaktionszeiten liegen in der Regel zwischen $0,5$ und 6 h, häufig zwischen 2 — 4 h.

Mittels des Verfahrens erhält man vorzugsweise Mischungen von Cyclodextrinderivaten mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) für R^1 von 0 bis $2,0$ je nach dem als Ausgangsprodukt eingesetzten Cyclodextrin/Cyclodextrinderivat und einem (DS) für R^2 von $0,1$ bis $3,0$.

Die Bestimmung des durchschnittlichen Substitutionsgrades pro Anhydroglucose (DS-Wertes) für stickstoffhaltige Substituenten kann nach literaturbekannten Methoden über Elementaranalyse, wie beispielsweise in US 5,134,127 und US 3,453,257 für schwefel- bzw. stickstoffhaltige Substituenten beschrieben, erfolgen.

Eine Bestimmung der reaktiven Zentren pro Anhydroglucose kann durch Umsetzung der Cyclodextrinderivate mit Nukleophilen erfolgen, wie dies in den Beispielen mit Chlor als Abgangsgruppe als DS_{Cl} beschrieben wird.

Eine weitere Aufarbeitung der Cyclodextrinderivate kann, falls gewünscht, mit für die Cyclodextrin Reinigung allgemein bekannten Methoden erfolgen. Solche Methoden sind beispielsweise: Fällung mittels Alkohol-/Wasser-Gemischen, direkte Kristallisation, Adsorptionschromatographie oder Gelpermeationschromatographie und Dialyse.

Die wie beschrieben herstellbaren reaktiven Cyclodextrin-Derivate werden analog der reaktiven Farbstoffe auf die Faser oder Leder aufgezogen. Man benutzt dazu vorzugsweise die in der Färbung mit Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemaschinen. Man unterscheidet je nach Reaktivität zwischen Kaltfixierern und Heißfixierern. Diese unterscheiden sich in der Reaktionsfähigkeit der reaktiven Gruppe.

Zu den Kaltfixierern zählen Cyclodextrin-Derivate mit Dichlortriazin-, Monofluortriazin-, Dichlorchinoxalin-, Difluorchlorpyrimidin- und Vinylsulfon-Gruppen zu den Heißfixierern die Monochlortriazine und die Trichlorpyrimidine. Das erfindungsgemäß besonders bevorzugte Cyclodextrin-Derivat 2-Chlor-4-hydroxy-1,3,5-triazinyl- β -Cyclodextrin, Natriumsalz (MCT- β -CD) gehört folglich zur Gruppe der Heißfixierer und ist somit etwas reaktionsträger.

Für die Ausrüstung von Leder sind besonders die Di- und Monochlortriazin-, Pyrimidin-Cyclodextrinderivate oder Cyclodextrin-Derivate mit Vinylsulfonsäuregruppen geeignet.

Eine geeignete Färbetechnik ist beispielsweise in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. edition, Vol. A 22, page 662 beschrieben.

Für die Ausrüstung von textilen Materialien oder Leder mit den reaktiven Cyclodextrin-Derivaten unterscheidet man 3 Fixierverfahren:

1. Ausziehverfahren oder Batch-Verfahren

Mit diesem Verfahren werden lose Materialien wie Garn oder Stückware behandelt (z. B. textile Gewebe: Garn, Wirk- und Maschenware, Florgewebe, Frottierwaren, Fasermischungen). Das Aufbringen der Cyclodextrin-Derivate erfolgt in der Flotte durch Erhitzen. Basen und ggf. Salze und Zusätze werden entweder zu Beginn des Prozesses der Flotte komplett zugesetzt oder während des Prozesses portionsweise nach bestimmter Zeit und bestimmter Temperatur zugegeben.

Reaktionsparameter für die Kaltfixierer

20 — 60°C , vorzugsweise 30 — 50°C
 $\text{pH} = 9$ — 12 , vorzugsweise $\text{pH} = 10$ — 11
 Gesamtreaktionszeit $0,1$ — 4 h, vorzugsweise $0,2$ — 2 h.

Reaktionsparameter für die Heißfixierer wie z. B. MCT- β -CD

20 — 100°C , vorzugsweise 50 — 98°C
 $\text{pH} = 10$ — 13 , vorzugsweise $\text{pH} = 11$ — 12
 Gesamtreaktionszeit bei einer Fixiertemperatur von 90 — 98°C , $0,1$ — 4 h, vorzugsweise $0,2$ — $1,5$ h
 Gesamtreaktionszeit bei einer Fixiertemperatur um 25°C , 5 — 40 h, vorzugsweise 7 — 25 h.

2. Halbkontinuierliches Verweilverfahren

Mit diesem Verfahren wird Stückware behandelt (z. B. Cellulose-Stückware). Das Material wird mit der Flotte imprägniert, die Fixierung erfolgt außerhalb der Flotte bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen, nachdem das textile Material durch Abquetschen auf einen bestimmten Flottengehalt getrocknet wurde.

DE 195 20 967 A1

Reaktionsparameter für die Kaltfixierer

pH = 9—12, vorzugsweise pH = 10—11

Verweildauer bei 18—60°C, vorzugsweise 20—40°C außerhalb der Flotte 1—10 h, vorzugsweise 2—8 h.

5

Reaktionsparameter für die Heißfixierer wie z. B. MCT—β-CD

20—100°C, vorzugsweise 50—98°C

pH = 10—13, vorzugsweise pH = 11—12

10 Gesamtreaktionszeit bei einer Fixiertemperatur von 90—98°C, 0,1—4 h, vorzugsweise 0,2—1,5 h

Gesamtreaktionszeit bei einer Fixiertemperatur um 25°C, 5—40 h, vorzugsweise 7—25 h.

3. Kontinuierliches Verfahren

15 Bei diesem Verfahren wird Stückware (z. B. Cellulose-Stückware) in einem Arbeitsgang ausgerüstet und gewaschen. Das Material wird mit der Flotte (Cyclodextrin-Derivat, Base ggf. Salz und Zusätze) imprägniert und anschließend getrocknet. Durch anschließende Behandlung bei höherer Temperatur durch Behandlung mit Heißluft oder Sattdampf oder durch Kontakthitze wird fixiert. Spülen und Waschen des Material beendet den Ausrüst-Vorgang. Bevorzugt werden Heißfixierer wie MCT—β-CD.

20

Reaktionsparameter für die Kaltfixierer

pH = 9—12, vorzugsweise pH = 10—11

Verweildauer bei 18—60°C, vorzugsweise 20—40°C, 1—10 h, vorzugsweise 2—8 h.

25 Fixierung bei 90—160°C, vorzugsweise 100—140°C

Fixierdauer 5—180 s, vorzugsweise 10—100 s

Reaktionsparameter für die Heißfixierer wie z. B. MCT—β-CD

30 pH = 10—13, vorzugsweise pH = 11—12

Fixierung bei 20—100°C, vorzugsweise 50—98°C, für 0,1—4 h, vorzugsweise 0,2—1,5 h. Die Fixierdauer bei einer Temperatur um 25°C beträgt 5—40 h, vorzugsweise 7—25 h.

Fixierung bei 100—230°C, vorzugsweise 140—220°C

Fixierdauer 10—900 s, vorzugsweise 16—600 s

35 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Lösungsmittel vorzugsweise Wasser oder enthärtetes Wasser eingesetzt.

Als Salze werden Alkalichloride, Alkalisulfate, Ammoniumsulfat vorzugsweise Natriumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat eingesetzt.

Zusätze sind z. B. Harnstoff, Alginat.

40 Als Basen werden Alkalihydroxid, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, Alkalihydrogenphosphate und deren Gemische vorzugsweise: NaOH, KOH, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Gemische aus NaOH und Natriumcarbonat bzw. aus KOH und Kaliumcarbonat besonders bevorzugt; Natriumcarbonat, Gemische aus NaOH und Natriumcarbonat eingesetzt.

45 Die genannten Komponenten werden vorzugsweise in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt:
CD-Konzentration in der Flotte (Gewichtsprozent) 0,5—70%, bevorzugt 3—50%, besonders bevorzugt 5—30%.

Salzkonzentration in der Flotte (Gewichtsprozent) 0—30%, bevorzugt 0—20%, besonders bevorzugt 0—10%.

50 Zusatzkonzentration in der Flotte (Gewichtsprozent) 0—30%, besonders bevorzugt 0—20%.

Basenkonzentration in der Flotte (Gewichtsprozent) 0,2—20% besonders bevorzugt 0,5—10%.

Alkaliverstärkung in der Flotte beim Einsatz von Carbonaten als Base (Gewichtsprozent Natronlauge) 0,1—3%, besonders bevorzugt 0,3—1%.

55 An die textilen Materialien oder Leder wird durch das beschriebene Verfahren Cyclodextrin kovalent vorzugsweise in den Außenbereichen gebunden. Damit sind die Hohlräume der Cyclodextrine verfügbar und folglich alle CD-typischen Anwendungen möglich.

Die Kavität des Cyclodextrins kann in vielfältiger Weise genutzt werden. Exemplarisch seien einige Anwendungen für die Ausrüstung textiler Materialien oder Leder genannt: — es können Wirkstoffe in das Cyclodextrin eingeschlossen und kontrolliert wieder abgegeben werden.

60 Das Cyclodextrin wirkt hier wie ein Haftvermittler. Beispiele für solche Wirkstoffe sind: Biozide, Bakterizide, Insektizide, Fungizide, antimikrobielle Verbindungen (z. B. für die Verwendung in der Hospitalhygiene, Schuhausrüstung etc.), Herbizide, Pheromone, Duftstoffe (z. B. zur Duftausrüstung von Textilien), Geschmacksstoffe, pharmazeutische Wirkstoffe (z. B. für die Ausrüstung von Pflastern, Verbänden, Geweben für medizinische Anwendungen etc.), Wirkstoffe zur Antistatikausrüstung oder FlammSchutzausrüstung, Stabilisatoren (z. B. gegen UV-Strahlung), Filter (z. B. gegen UV-Strahlung), Farbstoffe.

65 — Wirkstoffe können durch den Einschluß stabilisiert werden (gegen Licht, Temperatur, Oxidation, Hydrolyse, Verdampfung) und kontrolliert freigesetzt werden.

Durch die Möglichkeit der Cyclodextrine schwer wasserlösliche Stoffe zu komplexieren, ergeben sich auch

völlig neue Eigenschaften der Materialien.

So wird die Einlagerung von Schweiß- bzw. Schweißabbauprodukten in das textile Material durch Komplexbildung dieser Stoffe verhindert. Damit ist auch eine einfache Reinigung der entsprechenden Materialien verbunden (Austausch der Schweißprodukte gegen die Tenside in der Waschlösung). Nach dem Waschen bleibt kein Schweißgeruch mehr auf dem Material zurück.

Durch Komplexbildung von Schweiß bzw. Schweißabbauprodukten wird der Geruch beim Tragen dieser textilen Materialien deutlich vermindert.

Bei Mischfasern läßt sich durch Ausrüstung mit Cyclodextrinderivaten die Hydrophilie und Benetzbarkeit der Fasern und damit der Tragekomfort erhöhen.

Die beschriebenen reaktiven Cyclodextrinderivate können als Stärkeersatz z. B. für dauerhafte Knitterfestigkeit verwendet werden.

Das an textiles Material oder Leder gebundene Cyclodextrin-Derivat kann auch als Haftvermittler z. B. für polymere Stoffe mit lipophilen Resten eingesetzt werden. Damit lassen sich textile Materialien oder Leder auch mit völlig neuartigen Stoffen bequem ausrüsten.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Zur Charakterisierung der Cyclodextrinderivate wurden folgende Methoden angewendet:

Dünnschichtchromatogramm (DC):

Laufmittel: Acetonitril/n-Butanol/konz. Ammoniak/Wasser = 5/2/1/4.

DC-Platten: Kieselgel, Fa. Merck Art. Nr. 802815.

¹H- bzw. ¹³C-NMR

Der DS_{Cl}-Wert für die stickstoffhaltigen heterozyklischen Reste erfolgte bei den Cyclodextrinderivaten der Beispiele wie folgt:

Zu 1 g des zu untersuchenden erfindungsgemäßen Cyclodextrinderivates (bei Proben mit hohem Salzgehalt entsprechend mehr) in 4,5 ml Wasser wurden 4,5 ml Diethylamin und 4,5 ml Wasser gegeben. Die Lösung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. einrotiert, nochmals mit Wasser versetzt und erneut zur Trockene eingedampft. Danach wurde der Rückstand in 20 ml dest. Wasser aufgenommen, 2 d gegen dest. Wasser dialysiert (benzoylierte Cellulose: Sigma Art.

Nr.: D 7884) und erneut zur Trockene eingedampft. Evtl. vorhandener Niederschlag wird abfiltriert. Er enthält kein Cyclodextrin.

Danach kann der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS_{Cl}) pro Anhydroglukose an aktivem Chlor durch ¹H-NMR bestimmt werden (d₆-DMSO/Trifluoressigsäure). Er ergibt sich aus folgender Formel:

$$DS_{Cl} = (I_6 - I_1) / ((I_2 - 2/3 \cdot I_1) / 7)$$

dabei bedeuten:

I₁ = Integral der Methylprotonen des Diethylamins von 0,5–1,75 ppm, I₂ = Gesamtintegral aller Protonen der Anhydroglukose des Cyclodextrinderivats und der Methylenprotonen des Diethylamins von 2,75–6 ppm.

Die Bestimmung der DS Werte für die übrigen ggf. noch in den erfindungsgemäßen Derivaten vorhandenen Reste erfolgte wie aus dem Stand der Technik bekannt.

Zur Charakterisierung der Cyclodextrinpolymere wurden ferner folgende Methoden angewendet:

IR-Spektroskopie

Messung des Ausbleichens einer alkalischen Phenolphthaleinlösung (1N NaOH)

Messung: DC-Scan in Reflexion bei 572 nm

Beispiel 1

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl-β-Cyclodextrin (Natrium-Salz) DS_{Cl} 0,3 durch Umsetzung von β-Cyclodextrin mit Cyanurchlorid

10 g Wasser und 10 g Eis wurde mit 1,2 g NaOH in einem Rundkolben vorgelegt. Innerhalb von 30 min. wurden unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C 5,5 g Cyanurchlorid in drei gleichen Portionen zugegeben. Bei pH 7 und einer Temperatur von 0–15°C wurde anschließend eine Lösung von 10 g β-Cyclodextrin (10% Wassergehalt), in 10 ml Wasser und 1,2 g NaOH langsam und unter kräftigem Rühren zur Suspension getropft. Nach 1,5 h unter Rühren wurde ein pH = 7 erreicht. Die noch kalte Suspension wurde mittels einer Fritte abgesaugt und der Niederschlag verworfen. Nach Gefriertrocknung des Filtrates erhielt man 13,8 g des Chlortriazinyl-β-Cyclodextrins mit einem Aschegehalt von 25,5%. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug DS_{Cl} = 0,3. Die Wasserlöslichkeit lag bei über 50% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein β-Cyclodextrin mehr nachweisbar.

Beispiel 2

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-β-Cyclodextrin (Natrium-Salz) DS_{Cl} = 0,4

In einem 2 l Rundkolben wurden 300 g Wasser, 0,6 g Texapon K 12 und 150 g Eis vorgelegt. Danach wurden bei 0°C 118,8 g Cyanurchlorid in einer Portion zugegeben und unter Rühren dreimal evakuiert und wieder belüftet. Danach wurden 25,95 g Natronlauge, gelöst in 270 g Wasser, innerhalb von 1 Stunde zugegetropft. Die

Temperatur stieg daraufhin auf 3°C an. Der pH-Wert der Lösung lag an dieser Stelle über pH=12. Es wurde weiter gerührt bis der pH-Wert auf pH=7–8 gesunken war. Danach gab man innerhalb von 10 min. 5,19 g Natronlauge in 150 g Wasser gelöst hinzu. Der pH-Wert lag danach bei pH=11. Anschließend wurde sofort bei 0–5°C mit der Zugabe von 108 g β -Cyclodextrin (10% Wassergehalt), gelöst in 270 g Wasser mit 25,95 g Natronlauge, begonnen. Die Zugabe dauerte 1 h. Danach lag der pH bei pH>12. Es wurde weitergerührt bis der pH-Wert auf pH=11 gesunken war und anschließend mit ungefähr 20 ml 0,8% Phosphorsäure auf pH=8–8,5 eingestellt und bei 0–5°C über eine Fritte abgesaugt. Der Niederschlag wurde verworfen, das Filtrat gefriergetrocknet. Man erhielt so das gewünschte Cyclodextrinderivat mit $DS_{Cl}=0,4$ und einem Aschegehalt von 32%.

10

Beispiel 3

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin (Natrium-Salz) DS_{Cl} 0,9

39,6 g Cyanurchlorid wurden unten starkem Rühren in 150 g Wasser bei 2°C vorgelegt. Anschließend wurden 8,65 g NaOH in 28 g Wasser innerhalb 15 min. bei 2–3°C Innentemp. zugetropft. Nach Dosierende lag der pH-Wert der Suspension bei pH=10–11. Danach wurden 36 g β -Cyclodextrin (10% Wassergehalt) – gelöst in 54 g Wasser mit 8,65 g NaOH – innerhalb von 40 min. bei 5–7°C zugegeben. Nach Zugabe wurde noch 25 min bei 7°C gerührt, wobei der pH-Wert langsam auf pH=9–10 fällt. Nach Filtration über eine Glasfritte wurde der pulvrige Niederschlag verworfen und das Filtrat, das einen pH=7 hatte, gefriergetrocknet. Man erhielt so 67 g des Triazinyl- β -Cyclodextrinderivates mit 32% Aschegehalt (g/g) und einem DS_{Cl} -Wert von 0,9.

20

Beispiel 4

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin (Natrium-Salz) DS_{Cl} 1,5 durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit Cyanurchlorid

20 g Wasser und 20 g Eis wurden mit 3,6 g NaOH vorgelegt. Danach wurde innerhalb von 45 min. bei T=0–5°C 16,5 g Cyanurchlorid in vier Portionen zugegeben. Bei pH=7 wurden anschließend 10 g β -Cyclodextrin (90%) – gelöst in 30 ml Wasser mit 3,6 g NaOH – bei T=0–15°C langsam zur Suspension getropft. Nach 2 h wurde ein pH=7 erreicht. Die noch kalte Suspension wurde abgesaugt und der Niederschlag verworfen. Nach Gefrier Trocknung des Filtrates erhielt man 17,54 g des Chlortriazinyl- β -Cyclodextrins mit einem Salzgehalt von 44%. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug $DS_{Cl}=1,5$. Die Wasserlöslichkeit lag bei über 25% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein β -Cyclodextrin mehr nachweisbar.

30

Beispiel 5

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin, (Na-Salz) DS_{Cl} 0,5 durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit Cyanurchlorid

In einem 63 l – Kessel mit Email-Belag wurden 10 kg Wasser auf 1°C abgekühlt und mit 8,6 kg Eis versetzt. Nach Zugabe von 10 g Natriumdodecylsulfat als Emulgator wurden 2 kg Cyanurchlorid zu der gut gerührten Lösung gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 0,868 kg Natriumhydroxyd in 4 kg Wasser bei einer Temperatur von 0–5°C innerhalb von 5 h zugetropft. Der pH-Wert sollte während dieser Zeit unterhalb von pH=12 liegen. Nach der Laugenzugabe wurde die Reaktionslösung noch 0,5 h bei 5°C gerührt. Man erhielt so eine klare Lösung des Natriums-Salzes von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazins in Wasser. Zu dieser gut gerührten Lösung tropfte man anschließend bei 5–15°C innerhalb von 2 h eine Mischung von 3,08 kg β -Cyclodextrin, 0,434 kg Natriumhydroxyd und 4 kg Wasser. Während dieser Zugabe sollte der pH-Wert zwischen pH=10 und pH=13 liegen. Es wurde noch 1–2 h weitergerührt bis keine pH-Änderung mehr eintrat. Der pH-Wert lag anschließend bei pH=9,6. Die Lösung kam dabei auf Raumtemperatur. Sie wurde anschließend über ein 0,45/0,2 μ m-Filter filtriert. Nach Sprühtrocknung der Lösung (Eintrittstemperatur = 235°C, Austrittstemp. = 120°C) erhielt man so 5,4 kg des Triazinyl- β -Cyclodextrinderivats mit einem Aschegehalt von 22%. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug $DS_{Cl}=0,52$. Die Wasserlöslichkeit lag über 55% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein β -Cyclodextrin mehr nachweisbar.

50

Beispiel 6

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β Cyclodextrin, (Na-Salz) DS_{Cl} 0,5 durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit dem Natrium-Salz von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin

In einem 63 l – Kessel mit Email-Belag wurden 25 kg des Natriums-Salzes von 2, 4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin als 8%-Lösung in Wasser gegeben und unter Rühren auf 10°C abgekühlt. Zur gut gerührten Lösung wurde anschließend innerhalb von 2 h bei 10–15°C eine (gekühlte) Lösung von 3 kg β -Cyclodextrin und 0,426 kg Natriumhydroxyd in 4 kg Wasser zugetropft. Der pH-Wert lag während des Zutropfens bei pH=10–13. Nach Zugabe der β -CD-Lösung wurde die Reaktionsmischung ohne Kühlung noch 2 h weitergerührt bis keine pH-Änderung mehr eintrat. Die Lösung kam dabei auf Raumtemperatur. Die Lösung wurde anschließend über ein 0,45/0,2 μ m-Filter filtriert. Nach Sprühtrocknung der Lösung (Eintrittstemperatur = 235°C, Austrittstemp. = 120°C) erhielt man so 5,5 kg des Triazinyl- β -Cyclodextrinderivats mit einem Aschegehalt von 22%. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug $DS_{Cl}=0,5$. Die Wasserlöslichkeit lag über 55%

60

(g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein β -Cyclodextrin mehr nachweisbar.

Beispiel 7

2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- γ -Cyclodextrin (Natrium-Salz) DS_{Cl} 0,9 durch Umsetzung von γ -Cyclodextrin mit Cyanurchlorid 5

20 g Wasser und 10 g Eis wurden mit 2,4 g NaOH vorgelegt. Danach wurde innerhalb von 30 min. bei $T = 0-5^{\circ}C$ 11 g Cyanurchlorid in drei Portionen zugegeben und so lange bei $5^{\circ}C$ geführt bis ein $pH = 7$ erreicht wurde. Zur Suspension wurden 1,2 g NaOH gegeben. Anschließend gab man 10 g γ -Cyclodextrin (gelöst in 20 ml Wasser mit 1,2 g NaOH) bei $T = 0-15^{\circ}C$ langsam zur Suspension. Nach 1,5 h wurde ein $pH = 7$ erreicht. Die noch kalte Suspension wurde abgesaugt und der Niederschlag verworfen. Nach Gefriertrocknung des Filtrats erhielt man 20,9 g des Chlortriazinyl- γ -Cyclodextrins mit einem Aschegehalt von 33% (g/g). Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktiven Chlor betrug $DS_{Cl} = 0,9$, die Wasserlöslichkeit lag bei 25% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein γ -Cyclodextrin mehr nachweisbar. 15

Beispiel 8

Chlortriazinyl- β -Hydroxypropylcyclodextrin $MS(\text{hydroxypropyl})$ 0,77, DS_{Cl} 0,7 durch Umsetzung von Hydroxypropyl- β -cyclodextrin mit Cyanurchlorid 20

20 g Wasser und 10 g Eis wurden mit 2,4 g NaOH vorgelegt. Danach wurde innerhalb von 30 min. bei $T = 0-5^{\circ}C$ 11 g Cyanurchlorid in vier Portionen zugegeben. Bei $pH = 7$ wurden anschließend 10 g HP- β -Cyclodextrin MS 0,77 — gelöst in 20 ml Wasser mit 2,4 g NaOH — bei $T = 0-15^{\circ}C$ langsam zur Suspension getropft. Nach 1,5 h wurde ein $pH = 7$ erreicht. Die noch kalte Suspension wurde abgesaugt und der Niederschlag verworfen. Nach Filtration und Gefriertrocknung des Filtrates wurden 21,4 g des Chlortriazinyl- β -hydroxypropyl-cyclodextrinderivates erhalten. Die Löslichkeit in Wasser betrug 25% (g/g), der Aschegehalt bei 33% (g/g). Der durchschnittliche Gehalt an aktivem Chlor pro Anhydroglukoseeinheit betrug $DS_{Cl} = 0,7$. 25

Beispiel 9

Herstellung von Dichlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 1,0 durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit Cyanurchlorid 30

9,1 g β -Cyclodextrin und 2 g NaOH wurden in 26 g Wasser vorgelegt. Innerhalb von 30 min wurden 7,36 g Cyanurchlorid bei $2^{\circ}C$ in 3 Portionen zugegeben und geführt. Nach 2 h lag der pH -Wert bei $pH = 7,2$. Durch Zugabe von 4 g Na_2HPO_4 und 6 g KH_2PO_4 in 50 g Wasser wurde der pH -Wert stabilisiert. Die Lösung wurde kalt filtriert und anschließend gefriergetrocknet. Man erhielt 19,6 g des Dichlortriazinyl-Cyclodextrinderivats mit 39% Aschegehalt. Der DS_{Cl} an aktivem Chlor betrug 1,0. 35

Beispiel 10

Umsetzung von 3-N-Ethylamino-2-hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,17) mit Cyanurchlorid (Anknüpfung des Cyclodextrins an den Heterocyclus über einen Spacer) 40

3-N-Ethylamino-2-hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,17) wurde nach der Methode von A. Deratani und B. Pöpping (Makromol. Chem., Rap. Commun. 13, 237—41 (1992)) durch Umsetzung von 3-Chlor-2-hydroxypropyl- β -Cyclodextrin mit Ethylamin hergestellt. 45

1,1 g Cyanurchlorid wurden in 5 g Wasser, 5 g Eis und 0,24 g NaOH bei einer Temperatur von 0 bis $5^{\circ}C$ vorgelegt. Die Suspension wurde solange geführt bis ein pH -Wert von $pH = 7$ erreicht wurde. Danach gab man 1 g des basischen β -Cyclodextrinderivates (3-N-Ethylamino-2-hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,17)) in 5 g Wasser gelöst tropfenweise hinzu. Es wurde 5 Stunden bei $T < 5^{\circ}C$ geführt. Durch Zugabe von 4 ml 10% $NaHCO_3$ -Lösung (g/g) wurde pH 6,9 eingestellt und die Suspension filtriert. Gefriertrocknung lieferte 1,6 g des gewünschten Cyclodextrinderivates mit einem Salzgehalt von 42 % (g/g). Der durchschnittliche Gehalt an aktivem Chlor pro Anhydroglukose betrug $DS_{Cl} = 0,1$. 50 55

Beispiel 11

Umsetzung von Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,9) mit 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin 60

12 g Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,9) wurden in 30 g Wasser gelöst. Anschließend wurde unter kräftigem Rühren bei $30-35^{\circ}C$ und einem pH -Wert von $pH = 6-6,5$ innerhalb von 1 h 8,72 g 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, gelöst in 30 ml Aceton, hinzuge tropft. Der pH -Wert wurde mit einer wäßrigen Natronlauge konstant gehalten. Nach Zugabe des Pyrimidins wurde 1 h weitergerührt, das Aceton abgedampft, filtriert und das Filtrat gefriergetrocknet. Man erhielt 5 g der erfindungsgemäßen Reaktivkomponente mit einem Salzgehalt von 31 % und einem aktiven Chlorgehalt von $DS_{Cl} = 0,5$. 65

Beispiel 12

Herstellung von basischen Cyclodextrinderivaten durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin
 DS_{Cl} 0,4 (Beispiel 2) mit Diethylamin

- 5 1,6 g des Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} = 0,4 (Beispiel 2) wurden in 10 ml Wasser gelöst und mit 5 ml Diethylamin versetzt, 20 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. einrotiert, nochmals mit Wasser versetzt und erneut zur Trockene eingedampft. Danach wurde der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen und 2 d gegen dest. Wasser dialysiert. Der sich gebildete Niederschlag wurde abfiltriert (Er enthält laut ^{13}C -NMR
 10 kein Cyclodextrin). Die Lösung wurde danach zur Trockene eingedampft. Es wurden so 1,6 g des basischen Cyclodextrinderivates erhalten.

Beispiel 13

- 15 Herstellung von basischen Cyclodextrinderivaten durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin
 DS_{Cl} 0,4 mit Ethylamin

Die Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (Beispiel 2) mit Ethylamin erfolgte wie in
 20 Beispiel 10 beschrieben. Aus 1 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 wurden 0,8 g des Aminderivats erhalten.

Beispiel 14

Herstellung von Dihydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin

- 25 15 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (Beispiel 2) wurden in 1 l Wasser auf 70°C erhitzt. Der pH Wert sank dabei auf pH=3,9. Innerhalb von 1 h wurde die Lösung mit 3,3 g NaOH — in 22 ml Wasser gelöst — versetzt und zwei weitere Stunden auf 70°C gehalten. Danach wurde mit 2 n HCl auf pH=7 gestellt. Anschließend erfolgte eine Aufkonzentrierung der Lösung auf 80 ml am Rotationsverdampfer.
 30 Diese Lösung wurde anschließend über einen Zeitraum von 60 min. in 720 ml Methanol getropft. Der Niederschlag wurde mit 90% Methanol gewaschen. Man erhielt 7,5 g Dihydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin mit einem Natriumchloridgehalt von 5,8%.

Beispiel 15

- 35 Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 mit Triethylamin zur Herstellung von geladenen Cyclodextrinderivaten

15 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 hergestellt gemäß Beispiel 2 wurden in 60 ml Wasser gelöst
 40 und mit 30 ml Triethylamin versetzt. Bei 60°C wurde die klare Lösung 24 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde im Vakuum einrotiert, der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen und gegen dest. Wasser 2 d dialysiert. Nach Gefriertrocknung erhielt man so 19 g des geladenen Cyclodextrinderivates. Der durchschnittliche Substitutionsgrad von Triethylamin pro Anhydroglukose betrug 0,3. Dieses Derivat ist ebenfalls als Reaktivkomponente einsetzbar mit Triethylamin als Abgangsgruppe.

Beispiel 16

Herstellung eines wasserunlöslichen Cyclodextrinoligomers durch Umsetzung von
 Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin mit sich selbst

- 50 7,5 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin hergestellt gemäß Beispiel 2 wurden mit 2,5 g Natriumcarbonat versetzt, in einer Reibschale gut durchmischt und über Nacht bei 80°C gelagert. Es entstand ein unlösliches Cyclodextrin-Polymer, das im Mörtel pulverisiert, in 1 l Wasser ausgiebig gerührt und über eine Fritte abgesaugt wurde. Man erhielt so 4,5 g des unlöslichen Cyclodextrin-Polymers.
 55

Beispiel 17

Herstellung eines mit Cyclodextrin modifizierten Polyallylamins durch Umsetzung von
 Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin mit Polyallylamin

- 60 In 25 g Wasser wurden 5 g Polyallylamin (PAA, käuflich erhältlich beispielsweise bei Aldrich, Steinheim, unter der Bestellnummer 28,321-5) gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde mit NaOH auf pH = 7 eingestellt. Die Lösung wurde mit 0,1 g Na_2CO_3 versetzt und auf 40°C erhitzt. Danach erfolgte die Zugabe von 1,7 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2. Die erhaltene Lösung wurde in
 65 45 min auf 98°C erhitzt und mit weiteren 0,3 g Na_2CO_3 versetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der pH-Wert lag danach bei pH 6,6. Als Vergleich diente eine Blindprobe mit β -Cyclodextrin anstelle des Triazinylderivates. Hier lag der pH-Wert am Ende der Reaktion bei pH = 9,7. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit NaOH auf pH 7 eingestellt und 5 d gegen dest. Wasser dialysiert (Dialyseschläuche erhältlich

beispielsweise bei Fa. Sigma, Deisenhofen, unter der Bestellnummer Sigma D 9652) und anschließend gefriergetrocknet. Der Einbau des Triazinylderivates wurde anhand des IR-Spektrums (KBr-Pressling) nachgewiesen. Es entstand aus dem löslichen PAA ein unlösliches Polymer.

Beispiel 18

5

Darstellung eines mit Cyclodextrin modifizierten Polyvinylalkohols durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin mit Polyvinylalkohol

Die Umsetzung erfolgte wie in Beispiel 17 beschrieben, jedoch mit Polyvinylalkohol (erhältlich beispielsweise bei der Firma Wacker-Chemie, München unter der Bezeichnung Wacker V03/180) als löslichem Polymer. Der pH-Wert lag am Ende der Reaktion bei pH 7,7. Es wurde ein lösliches Polymer erhalten. Durch ^{13}C -NMR wurde der Einbau des Triazinyl-Derivates nachgewiesen.

Beispiel 19

15

Darstellung einer mit Cyclodextrin modifizierten Stärke durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin mit Stärke

5 g Stärke (erhältlich beispielsweise bei der Fa. Merck unter der Artikelnummer Merck 1252.0250) wurden bei 98°C in Wasser gelöst und abgekühlt. Bei 40°C erfolgte die Zugabe von 0,1 g Na_2CO_3 und 1,7 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2. Innerhalb von 45 min. wurde auf 98°C erhitzt. Die Lösung wurde anschließend mit 0,3 g Na_2CO_3 versetzt und 1 h bei 98°C gehalten.

Es entstand ein Feststoff von gummiartiger Konsistenz. Nach Zugabe von 25 ml Wasser und Abkühlung auf Raumtemperatur erhielt man gummiartige Krümel, die abgetrennt und 5 d gegen dest. Wasser dialysiert wurden (Sigma D 9652). Der Einbau des Triazinderivates konnte durch ein IR Spektrum nachgewiesen werden. Das erhaltene Produkt war ein in Wasser unlösliches Polymer.

Beispiel 20

30

Herstellung einer mit Cyclodextrin modifizierten Cellulose

1,7 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2 wurden in 25 g Wasser gegeben, die Lösung wurde mit 0,1 g Na_2CO_3 versetzt und bei 40°C kurz gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 5 g Cellulose (erhältlich beispielsweise bei der Fa. Fluka unter der Bestellnummer 22183). Innerhalb von 45 min. wurde die Lösung auf 98°C erhitzt, wobei nach 15 min. bzw. 30 min. jeweils 0,5 g Natriumchlorid hinzugefügt wurden. Bei 98°C erfolgte die Zugabe von 0,3 g Na_2CO_3 . Die Lösung wurde 1 h bei 98°C gehalten. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die modifizierte Cellulose abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Cellulose wurde anschließend 5 d gegen dest. Wasser dialysiert (Sigma D 9652). Der Einbau des Triazinylderivates wurde anhand des IR-Spektrums nachgewiesen werden. Als Vergleich diente eine 2 h in kochendem Wasser behandelte Cellulose, sowie eine wie oben beschrieben jedoch ohne Zugabe des Triazinyl-Derivates behandelte Cellulose.

Beispiel 21

45

Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 mit Baumwolle

Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrine lassen sich wie im folgenden beschrieben leicht mit Soda bei 90–98°C analog gängigen Färbetechniken von Monochlortriazin-Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle aufbringen. Die Baumwolle (Style 407 und 467) wurde bezogen von Testfabrics, Inc. (P.O. Box 420/200, Blackford Avenue, Middlesex, N.J. 08846-0420, USA).

20 g Baumwolle wurden in eine Lösung von 8 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2 und 0,5 g Soda in 100 ml Wasser getaucht und innerhalb von 45 min. auf 98°C erhitzt. Dabei gab man nach jeweils 15 min. jeweils 2,5 g Natriumchlorid zur Lösung. Bei 98°C erfolgte eine weitere Zugabe von 1,5 g Soda. Es wurde 1 h bei dieser Temperatur fixiert. Der Stoff wurde aus dem Bad genommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Durch Messung des Ausbleichens einer alkalischen Phenolphthaleinlösung wurde nachgewiesen, daß Cyclodextrin auf der Baumwolle kovalent gebunden war.

Cyclodextrin entfärbt alkalische Phenolphthaleinlösung (siehe z. B. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1992). Die Beschichtung der Baumwolle mit Cyclodextrin kann folglich über das Ausbleichen einer alkalischen Phenolphthaleinlösung (Lösung in 1 N NaOH) bestimmt werden. Die Quantifizierung erfolgte durch einen DC-Scanner bei 572 nm in Reflexionsstellung (Gerät: Desaga, Chromatogramm-Densitometer CD 50), nachdem der Farbstoff in unterschiedlichen Konzentrationen auf die behandelte Baumwolle aufgebracht worden war. Als Vergleich diente jeweils die unbehandelte Baumwolle, sowie Baumwolle, die analog der oben beschriebenen Prozedur behandelt worden war, jedoch mit β -Cyclodextrin an Stelle des Triazinyl-Derivates.

Beispiel 22

65

Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 mit Filterpapier

Mehrere Filterpapiere (30 x 10 cm) wurden mit einer Lösung von 2,6 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2 und 0,63 g Natriumcarbonat in 50 ml Wasser getränkt und bei 80°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Danach wurden die Papiere 3 mal mit 1,5 l Wasser jeweils 3 h gewaschen. Als Vergleich wurde ein weiteres Filterpapier mit der o.g. Lösung ohne Triazinderivat getränkt und identisch behandelt.

Das mit dem Cyclodextrinderivat beschichtete Papier war wesentlich glatter und fester als das unbehandelte. Die behandelten Papiere entfärbten alkalische Phenolphthaleinlösung wesentlich stärker als die unbehandelten. Das an der Oberfläche gebundene Cyclodextrinderivat war also noch in der Lage, Phenolphthalein zu komplexieren.

Beispiel 23

Lagerstabilität von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} = 0,4

5 g des Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} = 0,4 (Beispiel 2) wurden in 50 ml 0,25 M Phosphatpuffer mit unterschiedlichen pH-Werten, in dest. Wasser sowie in dest. Wasser, das mit 2N HCl bzw. 2N NaOH auf pH=1 bzw. pH=14 gestellt worden war, gelöst. Über 46 Tage wurde der pH-Wert der Lösungen und der DS_{Cl}-Wert des Cyclodextrinderivates bestimmt.

Ergebnis

In gepufferten Lösungen um pH=8 ist das 2-Chlor-4-hydroxy-1,3,5-triazinyl- β -Cyclodextrin (Natrium-Salz) besonders stabil.

Tabelle 1

pH-Werte

Zeit [d]	Wasser	Wasser	Wasser	Puffer	Puffer	Puffer	Puffer
		pH=1	pH=14	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8,5
0	pH=7	pH=1	pH=14	pH=5,2	pH=6,2	pH=7,1	pH=8,5
3	pH=3,6			pH=4,6	pH=6,2	pH=7,2	pH=8,3
4	pH=2,88			pH=4,4	pH=6,2	pH=7,18	pH=8
5	pH=-0,24	pH=1		pH=4,3	pH=6,19	pH=7,16	pH=7,6
10	pH=-0,27			pH=1,5	pH=6,1	pH=7,12	pH=7,6
17	pH=-0,26		pH=14	pH=1,2	pH=5,97	pH=7,04	pH=7,5
26				pH=1,4	pH=5,9	pH=7	pH=7,3
46	pH=-0,35			pH=1,2	pH=5,35	pH=6,66	pH=7

Tabelle 2

DS_{Cl}-Werte

Zeit [d]	Wasser	Wasser	Wasser	Puffer	Puffer	Puffer	Puffer
		pH=1	pH=14	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8,5
0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
3	0,34						
5	0,21	0		0,4	0,4		
10	0,01			0,05			
17	0		0				0,37
26				0	0,3	0,33	
46							0,35

Beispiel 24

Dialyse von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin $DS_{Cl} = 0,4$

2 g des Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin $DS_{Cl} = 0,4$ (Beispiel 2) wurden in 10 ml dest. Wasser gelöst und innerhalb von 3 Tagen 5 mal gegen 10 l dest. Wasser, das zuvor mit 2N NaOH auf pH = 8,5 gestellt worden war, dialysiert. Der Salzgehalt sank daraufhin auf < 0,5% (g/g). Der DS_{Cl} -Wert lag nach der Dialyse bei $DS_{Cl} = 0,35$. 5

Beispiel 25

Bestimmung der Einbaurrate des Triazin-Heterocyclus in β -Cyclodextrin bei der Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin, (Na-Salz) $DS_{Cl} 0,5$ durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit dem Natrium-Salz von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin 10

In einem 1 l - Rundkolben wurden 785 g des Natriums-Salzes von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin als 8%-Lösung in Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 10°C abgekühlt. Zur gut gerührten Lösung wurde anschließend innerhalb von 1,5 h bei 10–15°C eine (gekühlte) Lösung von 135,76 g β -Cyclodextrin (Trockengewicht) und 13,4 g Natriumhydroxid in 130 g Wasser zutropft. Dies ergab einen theoretischen DS_{Cl} -Wert von $DS_{Cl} 0,4$. Der pH-Wert lag während des Zutropfens bei pH = 10–13. Nach Zugabe der β -CD-Lösung wurde die Reaktionsmischung ohne Kühlung noch 4 h weitergerührt bis keine pH-Änderung mehr eintrat. Eine Probe dieser Reaktionsmischung wurde anschließend zur Bestimmung des DS_{Cl} -Wertes mit Diethylamin versetzt. Er lag in diesem Versuch bei $DS_{Cl} 0,35$. Dies entspricht einem Einbau des Triazin-Heterocyclus in β -Cyclodextrin von 87,5%. 15

Analog wurden weitere Versuche zur Bestimmung der Einbauraten bei Derivaten mit unterschiedlichen theoretischen DS_{Cl} -Werten durchgeführt. Über die Ergebnisse gibt folgende Tabelle Auskunft. 20

DS_{Cl} (Theorie)	DS_{Cl} (Produkt)	Einbau [%]
0.4	0.35	87.50
0.6	0.49	81.67
0.8	0.64	80.00
1	0.77	77.00

Beispiel 26

Ausrüstung eines Baumwoll T-Shirts mit MCT- β -CD 0,5

35 g MCT- β -CD $DS 0,438,5$ g Natriumcarbonat
14 g Natriumchlorid
700 g Wasser
70 g Stoff 30

MCT- β -CD, Natriumcarbonat wurde in Wasser gelöst und das T-Shirt zur Hälfte eingetaucht. Innerhalb von 45 min wurde die Flotte auf 98°C aufgeheizt. Dabei wurden nach 15 min und 30 min jeweils 7 g Natriumchlorid zugegeben. Die Temperatur von 98°C wurde 1 h gehalten. Das T-Shirt wurde aus der Flotte genommen, abgekühlt und mehrmals gründlich mit Wasser heiß und kalt gewaschen. 35

Das so mit MCT- β -CD ausgerüstete T-Shirt wurde auf der Haut getragen. Auf der mit dem Cyclodextrin-Derivat ausgerüsteten Seite des T-Shirts war deutlich weniger Schweißgeruch festzustellen. Das T-Shirt wurde nach dem Tragen insgesamt 4 mal bei 40°C mit einem normalen Waschmittel in der Waschmaschine gewaschen und erneut getragen. Die Fähigkeit des Materials, Schweißgeruch durch Komplexbildung zu binden, war selbst nach dem 4. Waschgang noch vorhanden. Das Cyclodextrin-Derivat mußte folglich kovalent angebunden sein. 40

Beispiel 27

Ausrüstung eines Baumwoll T-Shirts mit MCT- β -CD 0,5

20 g MCT- β -CD $DS 0,4$
1 g Natriumcarbonat
4 g Natriumchlorid
200 g Wasser
109 g Stoff 45

MCT- β -CD und Natriumcarbonat wurden in 200 ml Wasser gelöst. Das feuchte, gut ausgewrungene Baum- 50

woll T-Shirt wurde anschließend zur Hälfte in diese Lösung getaucht. Nachdem es sich mit der Flotte vollgesogen hatte wurde das T-Shirt in einen Plastikbeutel eingelegt und bei 60°C 4 h im Trockenschrank getempert. Anschließend wurde es mehrmals gründlich mit Wasser heiß und kalt gewaschen.

Das so mit MCT- β -CD ausgerüstete T-Shirt wurde getragen. Aus der mit dem Cyclodextrin-Derivat ausgerüsteten Seite des T-Shirts war deutlich weniger Schweißgeruch festzustellen.

Beispiel 28

Beschichtung von Baumwollstoff mit MCT- β -CD 0,4

- 1) 1,024 g Natriumkarbonat wurden in 45 ml Wasser gelöst. Danach erfolgte die Zugabe von insgesamt 5 g MCT- β -CD 0,4 (wasserfrei) und Rühren bis eine klare Lösung entstand.
- 2) 1 g Baumwollstoff (Style 407, siehe Beispiel 21) wurde anschließend unter ständigem Rühren mit der Pinzette für 5 min in diese vorbereitete Lösung getaucht.
- 3) Danach wurde der Stoff auf einem PVC-Brett, ca. 50 x 35 cm, glattgestrichen und mit einem VA-Rohr so lange unter Rollen abgepreßt (die abgepreßte Flüssigkeit wurde immer wieder mit einem Tuch entfernt), bis sich das Gewicht des Stoffes praktisch nicht mehr veränderte. Bei 1 g eingesetztem Stoff und einer 10%igen MCT-Lösung lag das Gewicht des feuchten Stoffes bei ca. 1,5 g.
- 4) Nun wurde der Stoff 60 min bei 90 – 100°C im Umluftschrank fixiert.
- 5) Anschließend erfolgte ein Waschvorgang. Dazu wurde der mit MCT- β -CD fixierte Stoff 3 min unter fließend heißem Wasser und 2 min unter fließend kaltem Wasser gewaschen (dazwischen immer wieder ausgedrückt).
- 6) Der nasse Stoff wurde nun in der Petrischale über einen Kunststoffstopfen gelegt und bei 90°C im Trockenschrank 60 min getrocknet.
- 7) Der getrocknete Stoff wurde ausgewogen. Die Gewichtszunahme betrug 33 mg.
- 8) Mit dem trockenen, beschichteten Stoff wurde anschließend der in Beispiel 29 beschriebene Hydrocortison-test durchgeführt.

Die Punkte 2–6 können beliebige Male wiederholt werden, um die Belegung des Stoffes mit MCT- β -CD zu erhöhen.

Beispiel 29

Komplexierung von Hydrocortison durch MCT-beschichtetes Baumwollgewebe

A) Herstellung einer Hydrocortison-Stammlösung

- 1) Für die Stammlösung wurden 500 ml VE-Wasser mit 200 mg Hydrocortison ca. 16 h in einer gut verschlossenen Flasche am Laborschüttler geschüttelt. Anschließend wurde der Ansatz erst durch ein Faltenfilter filtriert und danach durch ein Sterilfilter, um ungelöste Feinanteile abzutrennen.
- 2) Von dieser klaren Lösung wurden 450 ml in einen 500 ml Meßkolben abgefüllt und mit VE-Wasser bis zur Marke aufgefüllt (= Stammlösung).
- 3) Mit Hilfe der HPLC wurde der Gehalt an gelöstem Hydrocortison in dieser Stammlösung bestimmt. Er betrug 0,253 mg/ml.

B) Komplexierung von Hydrocortison durch MCT-beschichtetes Baumwollgewebe

- 1) 5 ml der Stammlösung mit $5 \times 0,253 \text{ mg} = 1,265 \text{ mg}$ Hydrocortison und 5 ml VE-Wasser wurden in eine 30 ml Weithalsflasche mit einer Meßpipette pipettiert. 1,033 g mit MCT- β -CD beschichteter, trockener Stoff aus Beispiel 28 wurde gefaltet und mit einem Spatel so in die Lösung gedrückt, daß der Stoff gut durchtränkt wurde.
- 2) Anschließend wurde am Laborschüttler bei RT 18 h geschüttelt.
- 3) Die Flüssigkeit wurde über einen Trichter in einen 50 ml Meßkolben dekantiert, der Stoff vorsichtig mit der Pinzette in den Trichter gezogen und mit einem Pistill gut abgepreßt.
- 4) Der Stoff wurde anschließend in einem Becherglas gewaschen. Dazu wurde er mit der Pinzette in 5 ml VE-Wasser gedrückt anschließend für 5 min in ein Ultraschallbad gestellt.
- 5) Das Waschwasser wurde wiederum in den Meßkolben dekantiert, der Stoff vorsichtig aus dem Becherglas herausgezogen und mit dem Pistill in einem Trichter wiederum über dem Meßzylinder ausgepreßt.
- 6) Anschließend wurde der Meßkolben bis zur Marke mit VE-Wasser aufgefüllt.
- 7) Mit Hilfe der HPLC wurde der Gehalt an nicht komplexiertem Hydrocortison in der Lösung bestimmt.
- 8) Parallel dazu wurde 1 g eines unbeschichteten Stoffes als Kontrolle völlig gleich behandelt.

Ergebnis

- 1) Während der Hydrocortisongehalt im Meßkolben beim Kontrollversuch mit unbehandeltem Baumwollstoff unverändert bei 1,3 mg lag, so sank er nach dem Eintauchen des behandelten Stoffes auf 0,77 mg. Damit konnte gezeigt werden, daß die Kavität des Cyclodextrins auch nach der Anbindung an Baumwolle noch zur Verfügung stand.

Beispiel 30

Beschichtung von Baumwollstoff mit MCT- β -CD 0,4

- 1) 1 g Baumwollstoff (Style 407, siehe Beispiel 21) wurde analog Beispiel 28 mit MCT- β -CD 0,4 durch 5
einmaliges Eintauchen in 10% MCT- β -CD belegt (1. Belegung). Anschließend wurde der Hydrocortison-
test durchgeführt.
- 2) Der Stoff wurde in einer Waschmaschine in einem 70°C Waschprogramm mit einem gängigen Waschmit-
tel gewaschen und gespült.
- 3) Anschließend wurde wiederum der Hydrocortison-test analog Beispiel 29 durchgeführt. 10
- 4) Punkt 2) und 3) wurde nochmals wiederholt.
- 5) Nach der dritten Wäsche wurde der Baumwollstoff nochmals analog Punkt 1) mit MCT- β -CD beladen.
Anschließend wurden die Punkte 2), 3) und 4) wiederholt.
- 6) Wiederum nach der dritten Wäsche wurde der Baumwollstoff nochmals analog Punkt 1) mit MCT- β -CD
beladen. Anschließend wurden die Punkte 2), 3) und 4) wiederholt. 15
- 7) Parallel dazu wurde 1 g eines unbeschichteten Stoffes als Kontrolle völlig gleich behandelt.

Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse zusammen:

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	35	40	45	50	55	60	65
Hydrocortison- gehalt der Lö- sung	1,75 mg	1,75 mg	1,75 mg	1,30 mg	1,00 mg	0,65 mg	
Hydrocortison- gehalt der Lö- sung nach dem ersten Waschen							
Hydrocortison- gehalt der Lö- sung nach dem zweiten Waschen							
Hydrocortison- gehalt der Lö- sung nach dem dritten Waschen							
Gehalt der Testlösung	1,75 mg	1,75 mg	1,75 mg	1,30 mg	1,00 mg	0,65 mg	
Kontrollversuch (unbehandelte Baumwolle)	1,75 mg	1,75 mg	1,75 mg	1,30 mg	1,00 mg	0,65 mg	
Einmalige Be- legung mit MCT-β-CD	1,30 mg	1,35 mg	1,30 mg	1,30 mg	1,00 mg	0,65 mg	
Zweimalige Belegung mit MCT-β-CD	1,00 mg	0,95 mg	1,0 mg	1,0 mg	1,0 mg	0,65 mg	
Dreimalige Belegung mit MCT-β-CD	0,65 mg	0,70 mg	0,75 mg	0,75 mg	0,65 mg	0,65 mg	

Ergebnis

Durch diesen Versuch konnte gezeigt werden, daß die Ausrüstung des Stoffes mit MCT- β -CD waschfest ist und daß das kovalent gebundene Cyclodextrin immer wieder erneut mit einem Gast beladen werden kann.

Beispiel 31

Aufbringung des Duftstoffes Frescolat ML auf ein mit MCT-beschichtetes Baumwollgewebe

- 1) 1 g Baumwollstoff (Style 407, siehe Beispiel 21) wurde mit 5,5% MCT- β -CD beschichtet. Dazu wurde der Stoff analog Beispiel 28 in eine 20% wäßrige MCT- β -CD 0,4 Lösung eingetaucht, entfeuchtet, fixiert, gewaschen und getrocknet. 10
- 2) Der beschichtete Stoff wurde nun auf einem Uhrglas in einen Exikator gelegt. Daneben stellte man eine Kristallisierschale mit 10 ml Wasser und ein zweites Uhrglas mit 250 mg Frescolat ML. 15
- 3) Der Exikator wurde verschlossen und 16 h bei 50° C in einen Trockenschrank gestellt.
- 4) Danach ließ man den Exikator auf Raumtemperatur kommen, nahm den leicht feuchten Stoff heraus und trocknete ihn bei Raumtemperatur.
- 5) Anschließend wurde der Stoff bei 100° C ausgeheizt, um nichtkomplexiertes Frescolat ML zu entfernen.

Ergebnis

Der trockene Baumwollstoff besitzt keinen Geruch. Wird er jedoch etwas angefeuchtet, so ist sofort die herbal, betont minzige Note des Frescolats ML deutlich erkennbar.

- 6) Um den Gehalt an Frescolat ML quantitativ zu bestimmen, wurde der Stoff in einem Kolben mit 110 ml Wasser bedeckt und insgesamt 150 min einer flüssig/flüssig-Extraktion mit 50 ml Hexan für insgesamt 150 min unterworfen. 25
- 7) Die abgekühlte Hexan-Phase wurde in einen 100 ml Meßkolben überführt und bis zur Marke mit Hexan aufgefüllt. Anschließend erfolgte die Gehaltsbestimmung an Frescolat ML über Gaschromatographie. 30

Ergebnis

Auf dem Stoff waren insgesamt 2834 mg Frescolat ML komplexiert.

Beispiel 32

Aufbringung des Duftstoffes Frescolat ML auf ein mit MCT-beschichtetes Baumwollgewebe

- 1) 1 g Baumwollstoff (Style 407, siehe Beispiel 21) wurde mit 5,5% MCT- β -CD beschichtet. Dazu wurde der Stoff analog Beispiel 28 in eine 20% wäßrige MCT- β -CD 0,4 Lösung eingetaucht, entfeuchtet, fixiert, gewaschen und getrocknet. 40
- 2) Der beschichtete Stoff wurde nun in Wasser getaucht und gut abgepreßt. Der nur noch leicht feuchte Stoff wurde anschließend in einen Exikator gelegt. Daneben stellte man ein zweites Uhrglas mit 250 mg Frescolat ML.
- 3) Der Exikator wurde verschlossen und 16 h bei 50° C in einen Trockenschrank gestellt. 45
- 4) Danach ließ man den Exikator auf Raumtemperatur kommen, nahm den leicht feuchten Stoff heraus und trocknete ihn bei Raumtemperatur.
- 5) Anschließend wurde der Stoff bei 100° C ausgeheizt, um nichtkomplexiertes Frescolat ML zu entfernen.

Ergebnis

Der trockene Baumwollstoff besitzt keinen Geruch. Wird er jedoch etwas angefeuchtet, so ist sofort die herbal, betont minzige Note des Frescolats ML deutlich erkennbar.

- 6) Um den Gehalt an Frescolat ML quantitativ zu bestimmen, wurde der Stoff in einem Kolben mit 110 ml Wasser bedeckt und insgesamt 150 min einer flüssig/flüssig-Extraktion mit 50 ml Hexan für insgesamt 150 min unterworfen. 55
- 7) Die abgekühlte Hexan-Phase wurde in einen 100 ml Meßkolben überführt und bis zur Marke mit Hexan aufgefüllt. Anschließend erfolgte die Gehaltsbestimmung an Frescolat ML über Gaschromatographie. 60

Ergebnis

Auf dem Stoff waren insgesamt 3,481 mg Frescolat ML komplexiert.

Patentansprüche

1. Textiles Material oder Leder, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 0,1 bis 25 Gew.% mindestens eines reaktiven Cyclodextrinderivats mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus ausgerüstet ist. 65

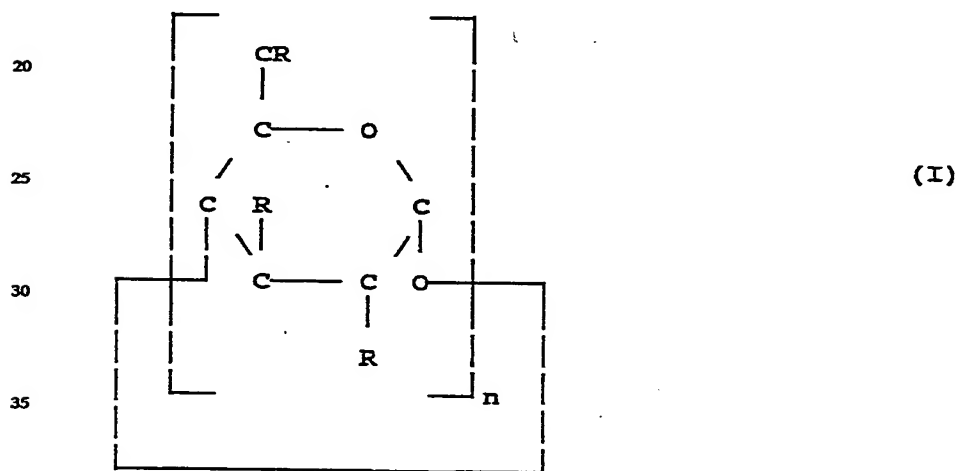
2. Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 0,3 bis 10 Gew.% mindestens eines reaktiven Cyclodextrinderivats mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus ausgerüstet ist.

3. Verfahren zur Herstellung der Materialien gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß reaktive Cyclodextrinderivate, in einem geeigneten Reaktionsmedium (Flotte) unter Zugabe von Basen und ggf. von Salzen und Zusätzen zum Reaktionsmedium gelöst, im neutralen bis basischen Milieu auf die Materialien oder Leder aufgebracht, die Materialien oder das Leder ggf. getrocknet und anschließend bei Temperaturen von 20–220°C fixiert werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß reaktive Cyclodextrinderivate eingesetzt werden, deren stickstoffhaltiger Heterozyklus ein bis 3 elektrophile Zentren umfaßt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß die elektrophilen Zentren gleich oder verschieden sind und Kohlenstoffatome sind, an denen Halogen, insbesondere F, Cl, oder ein Ammoniumsubstituent, insbesondere Trialkylammonium oder ein substituierter oder unsubstituierter Pyridinium-Substituent, kovalent gebunden ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß reaktive Cyclodextrinderivate der folgenden Formel I:



wobei R OH oder OR¹ oder R² bedeutet und

R¹ ein hydrophiler Rest ist, welcher gleich oder verschieden sein kann und

R² ein entweder direkt angeknüpfter oder ein über einen Spacer mittels einer Ether, Thioether, Ester oder Amin-Bindung angeknüpfter stickstoffhaltiger Heterocyclus ist,

wobei der Spacer ein Alkyl bzw. Hydroxyalkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, der über eine Ether, Thioether, Ester oder Amin-Bindung an die Anhydroglukose gebunden ist und

der stickstoffhaltige Heterocyclus mindestens einen Halogen- oder einen Ammonium-Substituenten umfaßt und mindestens einmal pro Cyclodextrin vorhanden ist und

n 6, 7 oder 8 bedeutet eingesetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: small text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

